

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-271556

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

(51)Int.CI.

C08L101/02

C08K 5/04

C08K 5/54

(21)Application number : 04-096047

(71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1992

(72)Inventor : NISHIO SATOMI
NODA KOJI
KUSAKABE MASATO
FUJIMOTO KAZUHIDE
YONEZAWA KAZUYA

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a curable composition leaving no tack after cured, also capable of giving cured products with improved mechanical properties.

CONSTITUTION: The objective curable composition comprises (A) a compound having at least one alkenyl group in the molecule, (B) a compound having at least two hydrosilyl groups in the molecule, (C) a hydrosilylating catalyst, and (D) a compound having at least two hydroxyl groups in the molecule. It is preferable that the composition be incorporated with a stability improver, and it is further preferable that the component A be an oligomer consisting of a polyether main chain 500-50000 in number-average molecular weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3097783

[Date of registration] 11.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271556

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 101/02	L S Y	7242-4 J		
C 08 K 5/04	K A M	7242-4 J		
5/54	K C D	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全19頁)

(21)出願番号 特願平4-96047

(22)出願日 平成4年(1992)3月24日

(71)出願人 000000941

鐘淵化學工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 西尾 里美

兵庫県神戸市垂水区舞子台6丁目6-5-22

(72)発明者 野田 浩二

兵庫県神戸市垂水区小東山6丁目11-21

(72)発明者 日下部 正人

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三青荘

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】 硬化後の表面タックが残らない、かつ、硬化物の機械的特性を向上させる硬化性組成物を提供すること。

【構成】 下記の4成分(A)～(D)を主成分とする硬化性組成物：

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒及び

(D) 分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物を内容とするものである。組成物中に安定性改良剤を含有させることができが好ましく、また、(A)成分は数平均分子量が500～50,000のポリエーテル主鎖により構成されるオリゴマーであることが更に好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の4成分(A)～(D)を主成分とする硬化性組成物；

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) 分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物。

【請求項2】 更に貯蔵安定性改良剤を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】 分子内に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物が、数平均分子量が500～50,000のポリエーテル主鎖により構成されるオリゴマーである請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、硬化性組成物に関する。更に詳しくは、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、ヒドロシリル化触媒、および分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物を主成分とする、硬化後の表面タック及び機械的特性が改良された硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、上記(A)～(C)成分を主成分とする硬化性組成物は、高温で速硬化性を有するために種々の用途への展開が期待される組成物として考えられている。しかしながら、この組成物は、多くの場合硬化後にその表面に粘着性(表面タック)が残るという大きな欠点があった。

【0003】 このように表面タックが残っていると、密封剤・シーリング材・塗料・プリント基盤用耐熱マスキングテープなどの用途に用いた場合、塵埃や土砂などの付着、または基盤同志の粘着等の問題が生じ好ましくない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、硬化後の表面タックが残らない、かつ、硬化物の機械的特性を向上*



*させる硬化性組成物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、下記の4成分(A)～(D)を主成分とする硬化性組成物；

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) 分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物。を内容とするものである。

10 【0006】 本発明の(A)成分である、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物としては特に制限はなく、低分子化合物から有機重合体に至る各種のものを用いることができる。アルケニル基としては特に制限はないが、式(I)

【0007】

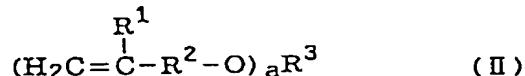
【化1】



20 (式中、R¹は水素またはメチル基)で示されるアルケニル基が好適である。(A)成分を具体的に記述すると、まず、式(II)

【0008】

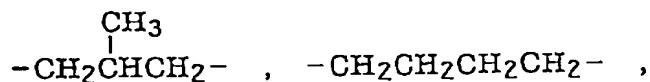
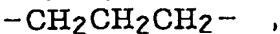
【化2】



(R¹は水素またはメチル、R²は炭素数1～20の23価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合が含有されていてもよい。R³は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数。)で表されるエーテル結合を有する化合物が挙げられる。式(II)中、R²は炭素数1～20の2価の炭化水素基を表すが、R²の中には、1個以上のエーテル結合が含有されていても構わない。具体的には、

【0009】

【化3】



などが挙げられる。合成上の容易さから-CH₂-が好ましい。式(II)中、R³は芳香族または脂肪族系の有

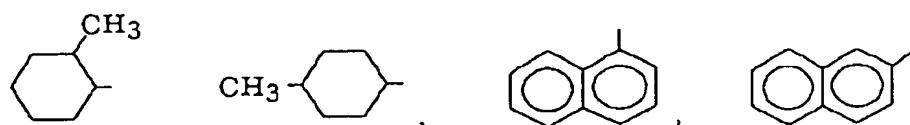
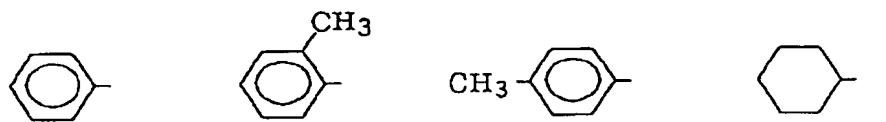
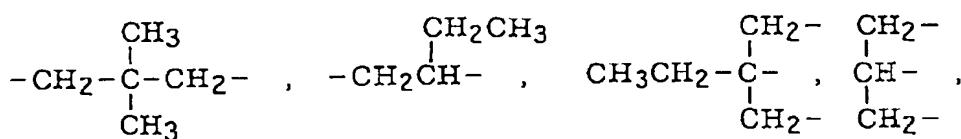
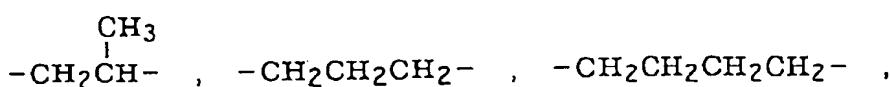
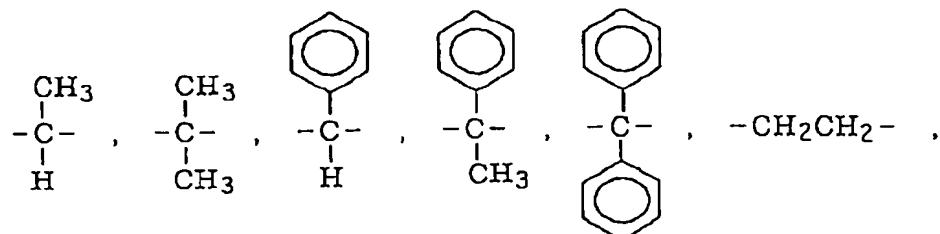
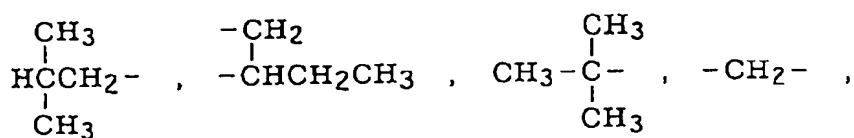
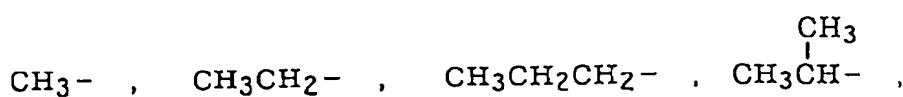
機基である。具体的に示すならば、

50 【0010】

3

4

【化4】

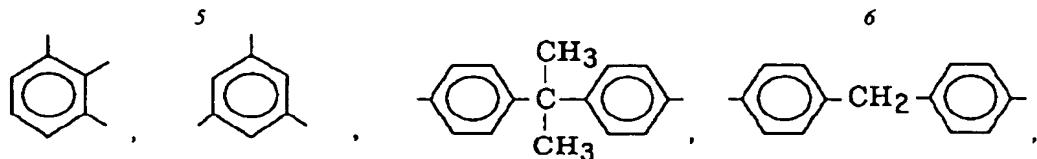


【0011】

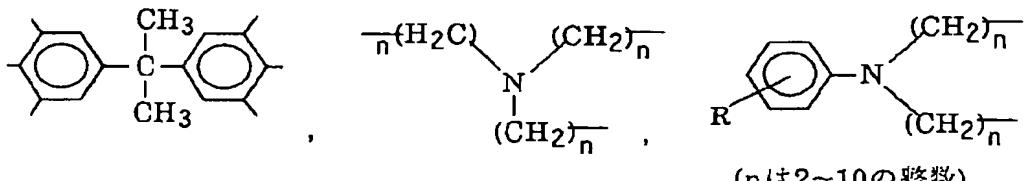
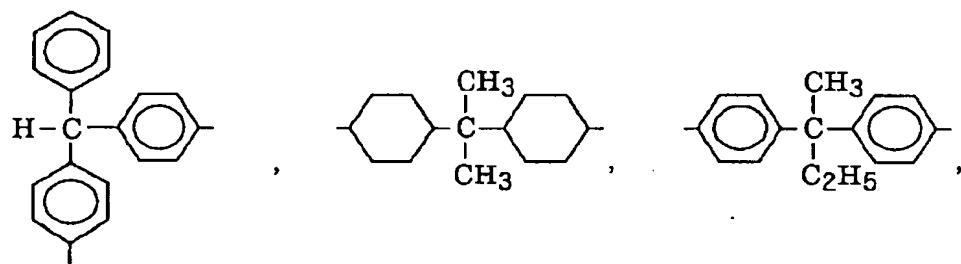
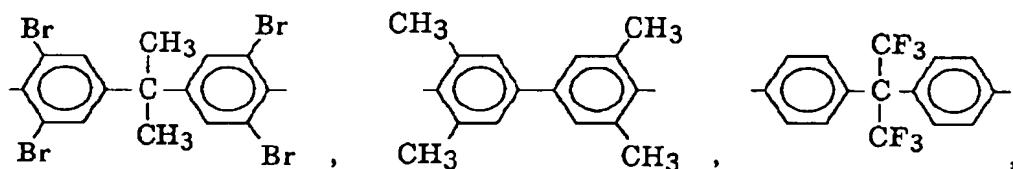
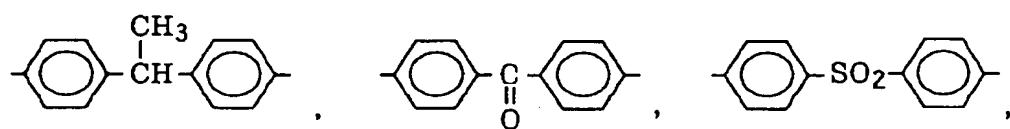
【化5】

(4)

特開平5-271556



6

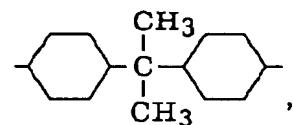
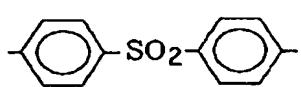
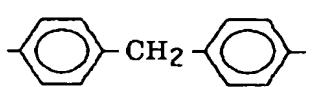
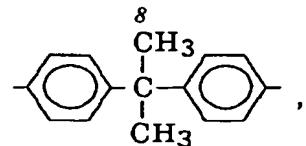
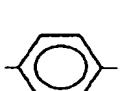
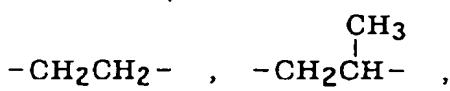


(nは2~10の整数)

などが挙げられる。これらのうちで、下記のものが好ま 40 【0012】
しい。

【化6】

7



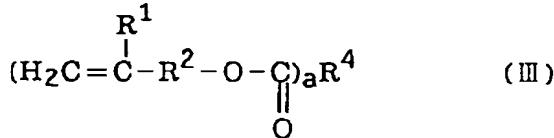
R^3 は有機重合体であってもよく、各種のものを用いることができる。まず、ポリエーテル系重合体としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等が好適に使用される。その他の主鎖骨格を持つ重合体としては、アジピン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体、エチレン-ブロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリソブレン、イソブレンとブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体、ポリブタジエン、ブタジエンとスチレン、アクリロニトリル等との共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、スチレンなどとの共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン系重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エ斯特ルと、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレンなどとのアクリル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体、ポリサルファイト系重合体、 ϵ -カブロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸

の縮重合によるナイロン610、 ϵ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 ϵ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち、2成分以上の成分を有する共重合ナイロンなどのポリアミド系重合体、例えばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体などが例示される。

20 【0013】次に、一般式 (III)

【0014】

【化7】

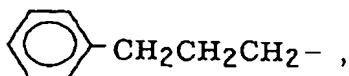
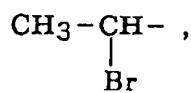
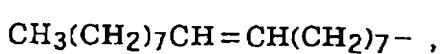
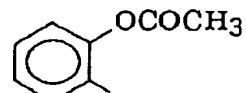
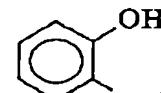
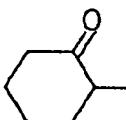
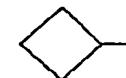
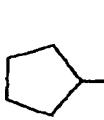
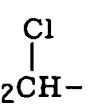
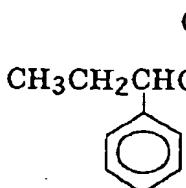
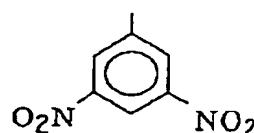
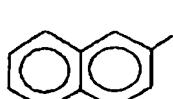
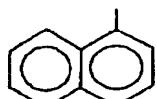
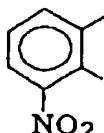
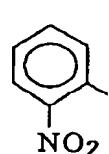
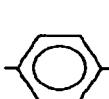
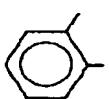
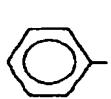
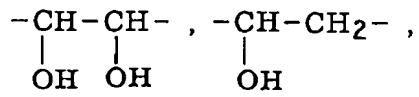
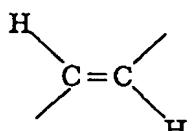
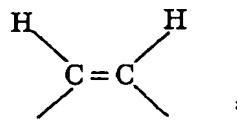
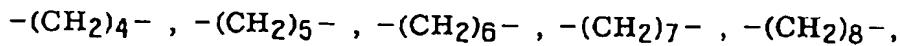
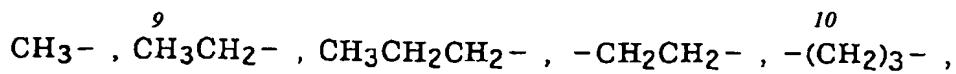


(R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を含有してもよい。 R^4 は脂肪族または芳香族の有機基、 a は正の整数。) で表されるエステル結合を有する化合物が挙げられる。式 (III) 中、 R^2 は式 (II) における R^2 と同一である。

【0015】また、 R^4 は、芳香族系または脂肪族系の1~4価の有機基である。具体的に示すならば、

【0016】

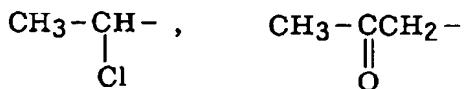
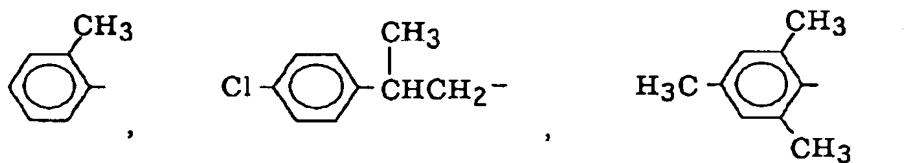
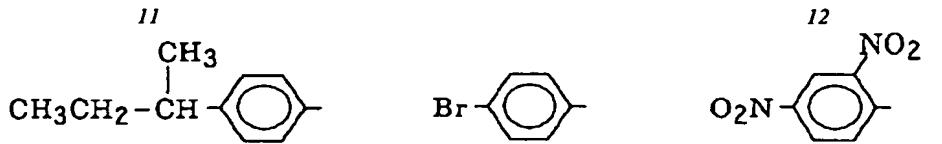
【化8】



【0017】

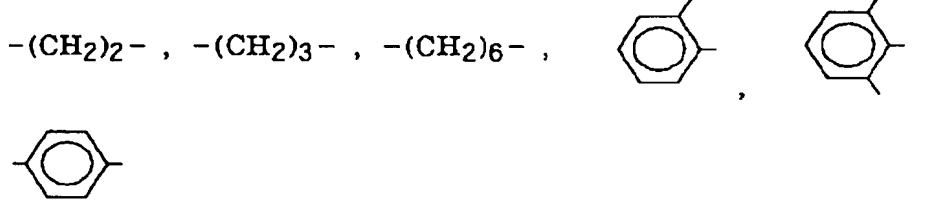
【化9】

(7)



などが挙げられる。これらのうちで下記のものが好ましい。
い。

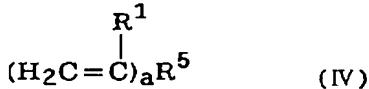
* 【0018】
* 【化10】



R⁴ は有機重合体であってもよく、式 (II) のエーテル系化合物で示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。次に、一般式 (IV)

【0019】

【化11】



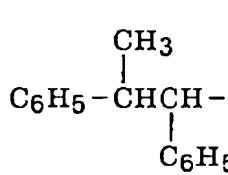
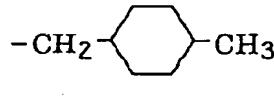
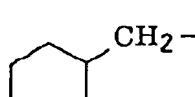
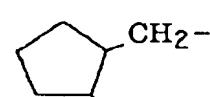
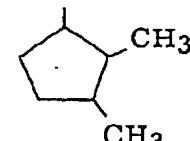
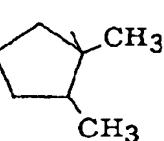
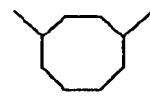
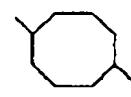
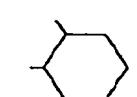
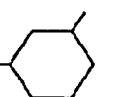
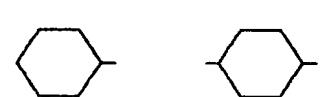
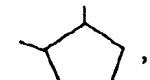
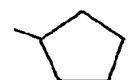
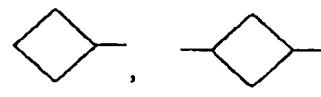
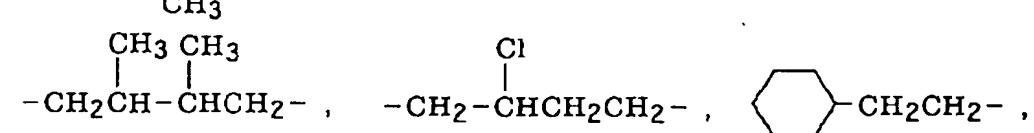
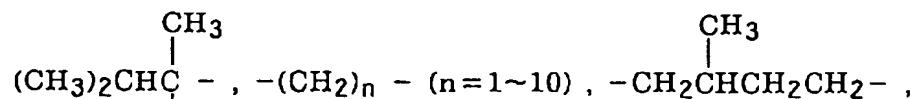
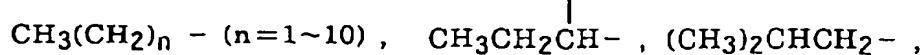
(R¹ は水素またはメチル基、R⁵ は脂肪族または芳香族の有機基、a は正の整数) で示される化合物が挙げられる。式 (IV) 中、R⁵ は脂肪族または芳香族の有機基を表すが、具体的には、

【0020】

【化12】

30

13

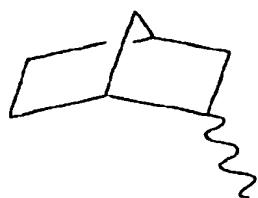


【0021】

【化13】

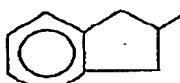
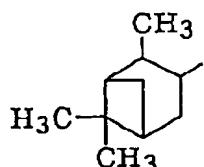
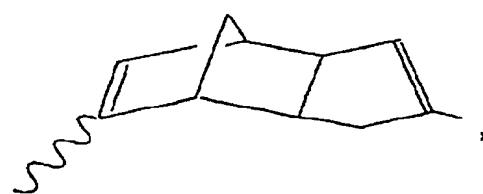
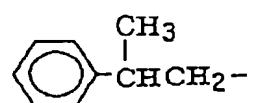
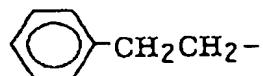
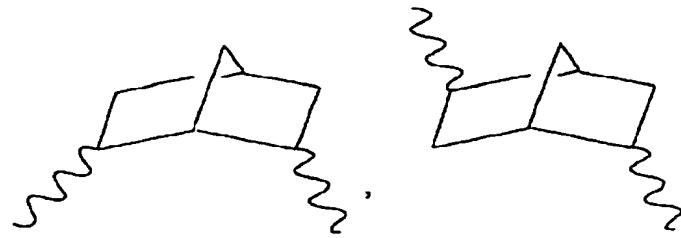
(9)

15

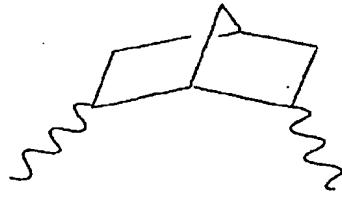
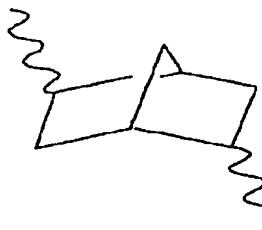
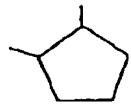
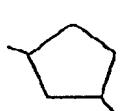


特開平5-271556

16



などが挙げられる。

これらのうちで、 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n=1 \sim 10$) ,

が好ましい。

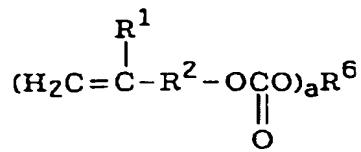
さらに $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n=1 \sim 10$) が特に好ましい。 R^5 は有機重合体であってもよく、式 (II) の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。

【0022】

【化14】

(A) 成分の具体例としては、さらに一般式 (V)

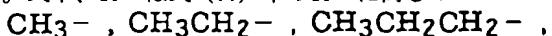
17



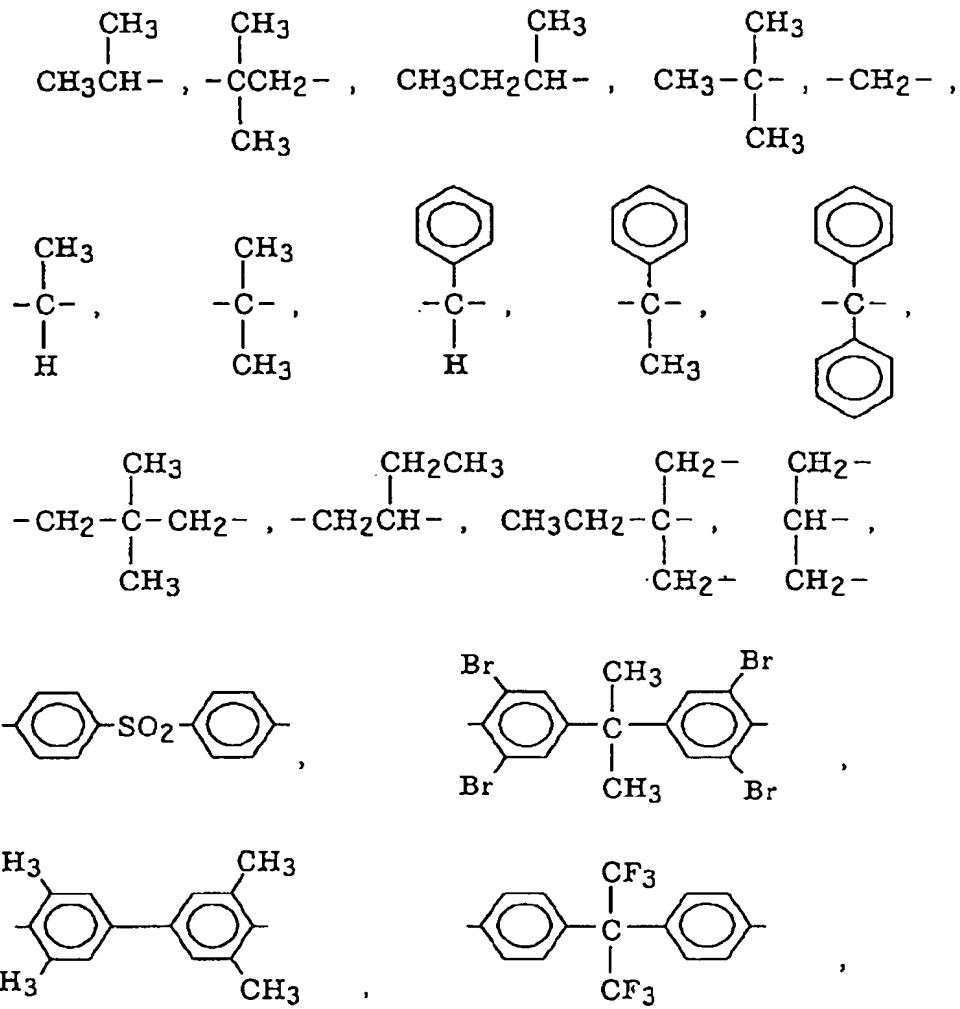
18

(V)

(R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の 2 値の炭化水素基で 1 個以上のエーテル結合を含有して いてもよい。 R^6 は脂肪族または芳香族の有機基、 a は 正の整数。) で表されるカーボネート結合を有する化合 物が挙げられる。式中、 R^2 は式 (II) 中の R^2 と同じ*



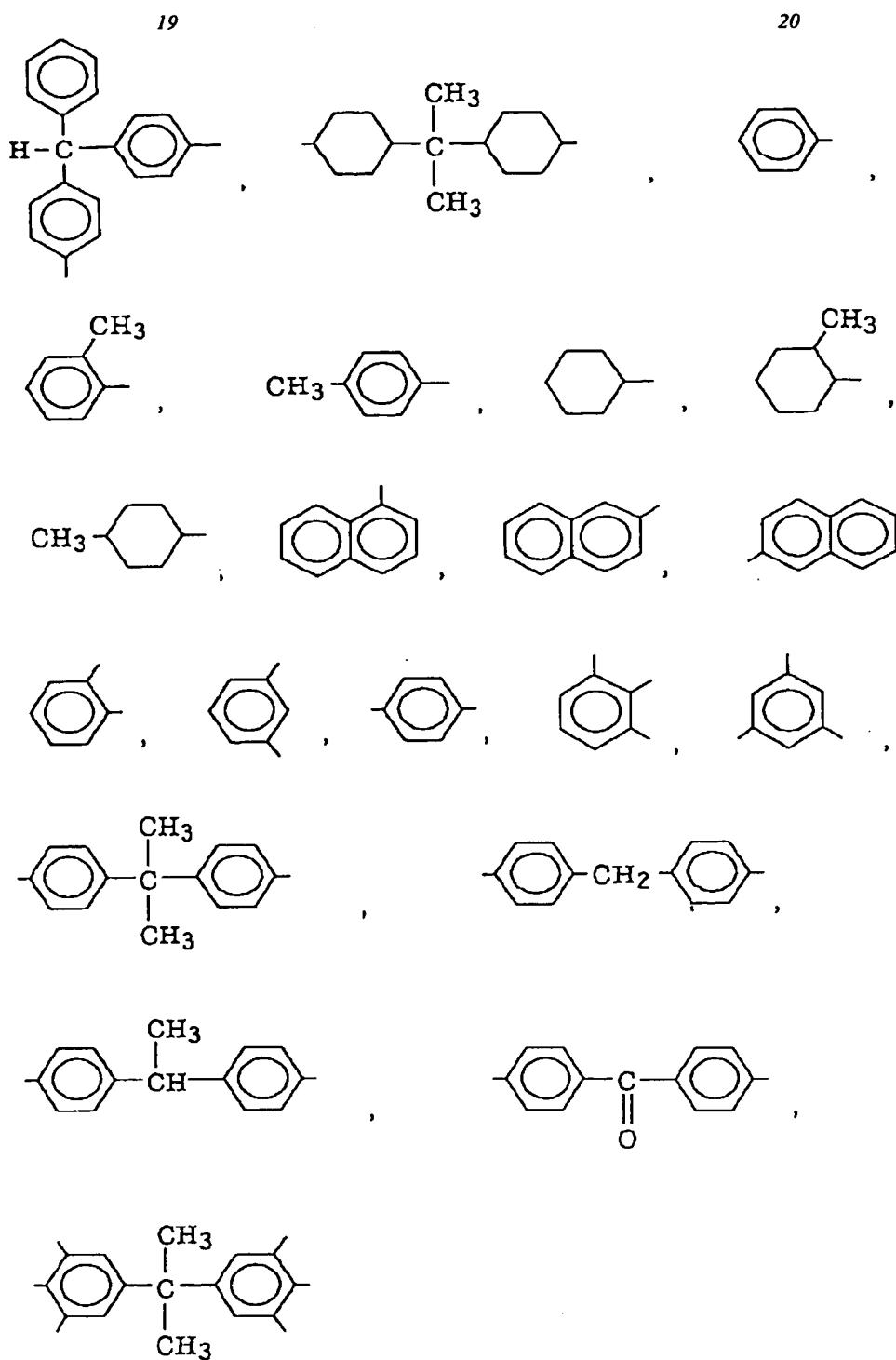
*である。
【0023】また、 R^6 としては、
【0024】
10 【化15】



【0025】

【化16】

(11)



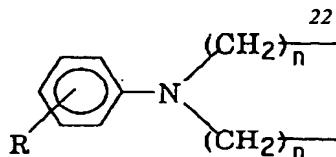
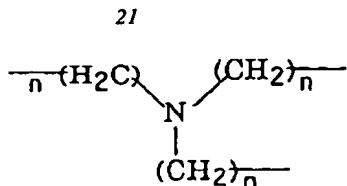
【0026】

【化17】

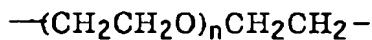
特開平5-271556

20

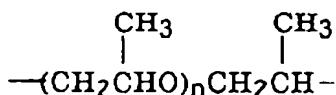
(12)



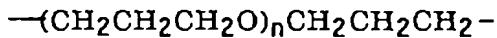
(nは2~10の整数)



(nは1~5の整数)



(nは1~5の整数)



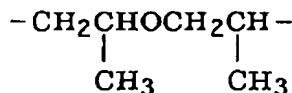
(nは1~5の整数)



などが挙げられる。これらのうち下記のものが特に好ましい。

* 【0027】
* 【化18】

-CH₂CH₂OCH₂CH₂-



R⁶ は有機重合体であってもよく、式 (II) の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。

(A) 成分として、有機重合体を使用する場合、アルケニル基を重合体に導入する方法については、種々提案されているものを用いることができるが、重合後に導入する方法と重合中に導入する方法に大別することができる。

【0028】重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシド基等の官能基を有する重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基、及び、アルケニル基を有する有機化合物を反応させることにより、アルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入することができる。上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸ブ

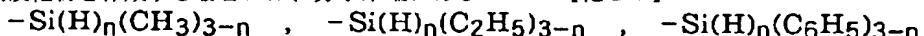
ロマイド等のC₃ ~ C₂₀の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物や、アリルクロロホルムート、アリルブロモホルムート等のC₃ ~ C₂₀の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0029】重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えばラジカル重合法で製造する場合に、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等の分子中にラジカル反応性の低いアルケニル基を有するビニルモノマー、アリルメルカプタン等のラジカル連鎖移動剤を用いることにより、重合体の主鎖、または、末端にアルケニ

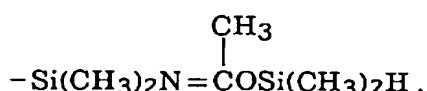
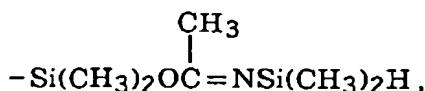
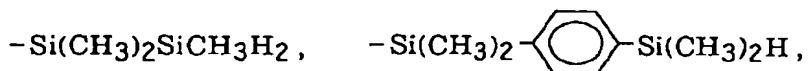
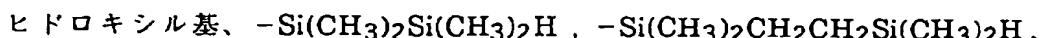
23

ル基を導入することができる。

【0030】アルケニル基含有有機重合体は、線状でも、枝分かれ状でもよく、分子量は500～50000の任意のものが好適に使用できるが、1000～2000のものが特に好ましい。アルケニル基は分子末端にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作成する場合には、分子末端にある*



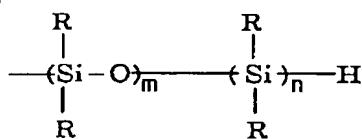
(n=1~3), -SiH₂(C₆H₁₃)などのケイ素原子1個だけ含有する



などのケイ素原子を2個含む基、

【0033】

【化20】

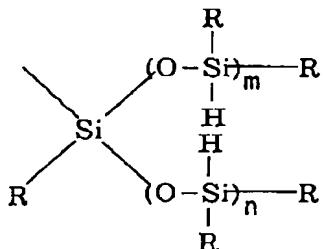


(式中、RはH, O Si (CH₃)₃および炭素数が1～10の有機基より選ばれる基であり各々のRは同じでも異なっていてもよい。m, nは正の整数で、且つ2≤m+n≤50)

【0034】

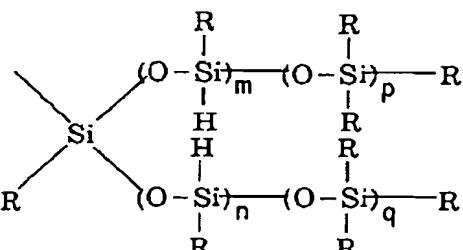
【化21】

30



(R, m, nは上記に同じ)

40

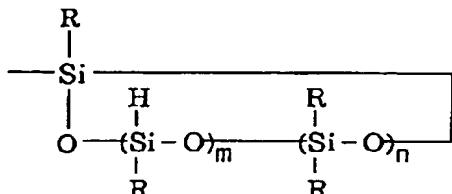


(式中、Rは上記に同じ、mは正の整数、n, p, qは0または正の整数で、且つ1≤m+n+p+q≤50)

【0035】

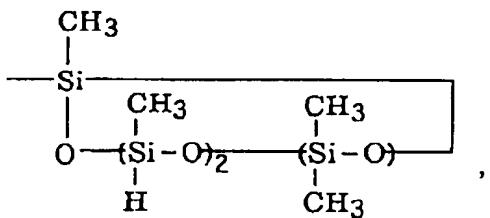
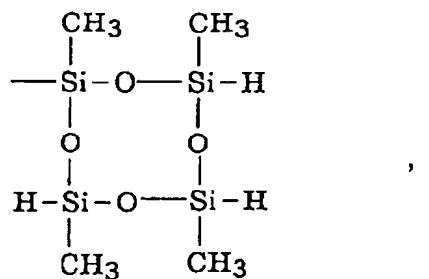
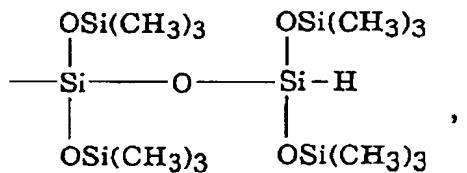
【化22】

25



(式中、Rは上記に同じ、mは正の整数、nは0または正の整数で、且つ $2 \leq m+n \leq 50$)など示される鎖状、枝分かれ状、環状の各種の多価ハイドロジエンシリキサンより誘導された基などが挙げられる。

【0036】上記の各種のヒドロシリル基のうち、本発明のヒドロシリル基含有化合物の、(A)成分に対する相溶性を損なう可能性が少ないという点から、ヒドロシリル基を構成する基の部分の分子量は500以下が望ましく、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、下*



同一分子中にヒドロシリル基含有基が2個以上存在する場合には、それらは互いに同一でも異なっても構わない。(B)成分中に含まれるトータルのヒドロシリル基の個数については、少なくとも、1分子中に2個あれば良いが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。本発明のヒドロシリル基含有化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に、アルケニル基を含有する化合物((A)成分)と混合してヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が15より多くなると、(B)成分の安定

10

性が悪くなり、そのうえ、硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ボイドやクラックの原因となる。

【0039】(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はないが、低分子量のものから重合体にいたる各種の化合物を用いることができる。具体的に例示すると、式(VI)

【0040】

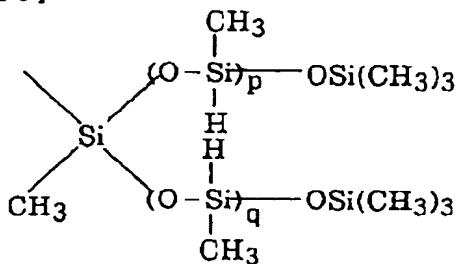
【化25】

26

*記のものが好ましい。

【0037】

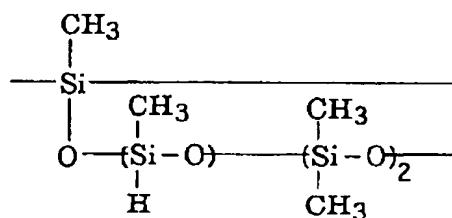
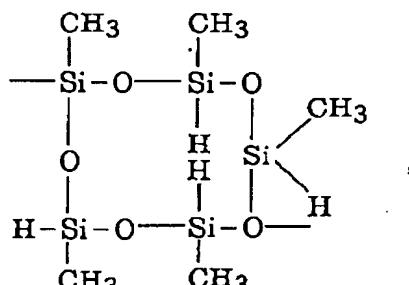
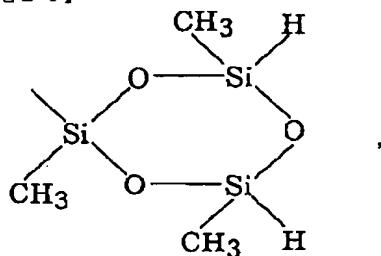
【化23】



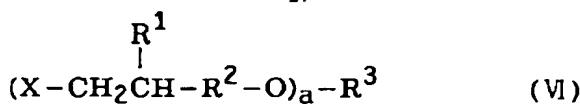
(式中、pは正の整数、qは0または正の整数であり、かつ $2 \leq p+q \leq 4$)

【0038】

【化24】



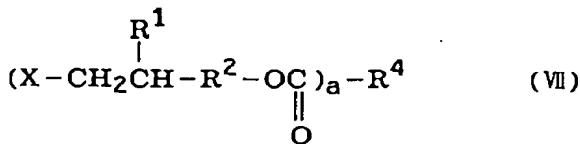
27



(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R³は、式(II)におけるR¹、R²、R³とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表されるエーテル結合を有する化合物、式(VI))

【0041】

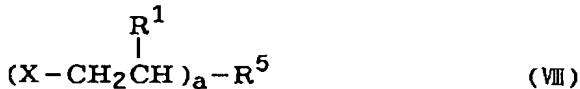
【化26】



(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R⁴は、式(III)におけるR¹、R²、R⁴とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表されるエステル結合を有する化合物、式(VIII))

【0042】

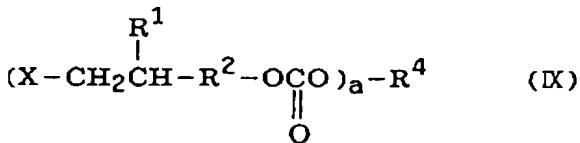
【化27】



(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R⁵は、式(IV)におけるR¹、R⁵とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表される炭化水素系の化合物、さらに、式(IX))

【0043】

【化28】



(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R⁶は、式(V)におけるR¹、R²、R⁶とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表されるカーボネート結合を有する化合物を挙げることができる。

【0044】(B)成分として有機重合体を用いる場合、重合体は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は500~5000の任意のものが好適に使用できるが、500~2000のものが特に好ましい。(B)成分のヒドロシリル基は、分子末端にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作

(15) 28

製する場合には、分子末端にある方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

【0045】(B)成分の製造方法としては特に制限はなく、任意の方法を用いればよい。例えば、(a)分子内にSi-C1基をもつ有機化合物をLiAlH₄、NaBH₄などの還元剤で処理して該化合物中のSi-C1基をSi-H基に還元する方法、(b)分子内にある官能基Xを持つ有機化合物と分子内に上記官能基と反応する官能基Y及びヒドロシリル基を同時にもつ化合物とを反応させる方法、(c)アルケニル基を持つ有機化合物に対して少なくとも2個のヒドロシリル基を持つポリヒドロシラン化合物を選択ヒドロシリル化することにより、反応後もヒドロシリル基を該化合物の分子中に残存させる方法などが考えられる。これらのうち(c)の方が特に好ましい。

【0046】(A)成分と(B)成分の組合せとしては、任意のものを組み合わせることができると、(A)成分と(B)成分のいずれか一方または両方が有機重合体であることが好ましく、そのなかでも、(A)成分が20 ポリプロピレンオキシド系重合体であることが好ましい。(A)成分と(B)成分の両方が低分子量化合物であると、得られる硬化物の架橋密度が高くなり、脆くなるので硬化性組成物としては好ましくない。

【0047】(C)成分であるヒドロシリル化触媒としては、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、Pt(CH₂=CH₂)₂(PPPh₃)₂Pt(CH₂=CH₂)₂C₁₂)₂)；白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、Pt_n(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)_m、Pt[(MeViSiO)₄]_m)；白金-ホスフィン錯体(例えば、Pt(PPPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄)；白金-ホスファイト錯体(例えば、Pt[P(OPh)₃]₄) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、m、nは整数を表す)、ジカルボニルジクロロ白金、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601および、3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。さらに、モディック(Modić)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

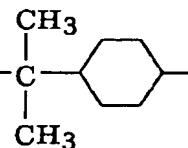
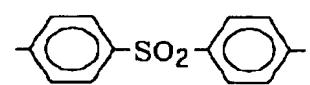
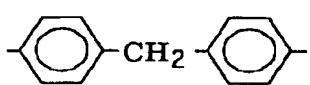
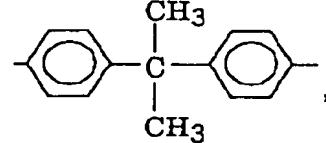
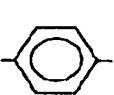
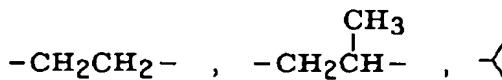
【0048】また、白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、Hh₁A₁₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂·2H₂O、NiCl₂、TiCl₄等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよ

29

く、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アセチルアセトナート錯体、白金-ビニルシロキサン錯体が好ましい。また、該組成物を電気、電子回りの用途に適用する場合には、上記、白金系のヒドロシリル化触媒の中で、ハロゲン原子を含まないものが好ましく例えばPt(a-c-a-c)₂などが好適に使用しうる。

【0049】触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して10⁻¹~10⁻⁸molの範囲で用いるのがよい。好ましくは10⁻³~10⁻⁶molの範囲で用いるのがよい。10⁻⁸molより少ないと硬化が充分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐蝕性であり、また、水素ガスが大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので10⁻¹molより多量に用いない方がよい。

【0050】硬化性組成物が貴金属触媒を用いた、アルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行なう上で好都合である。(B)成分であるヒドロシリル基含有化合物を上記の選択ヒドロシリル化により製造する場合、反応後にも(B)成分中にヒドロシリル化触媒が含まれているので、一般にその安定性が良好でなく、長期間放置したり、湿分が混入したりするとSi-H基のSi-OH基への転化が起り、粘度増大やゲル化等の現象が見られる。従って、(B)成分の中に貯蔵安定性改良剤を含有させることが好ましい。このような化合物としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン*



や、以下の有機重合体を用いることができる。まず、ポリエーテル系重合体としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等が好適に使用される。その他の主鎖骨格を持つ重合体としては、アジピン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体、エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、イソブレンとブタジエン、アクリロニトリル、ステレン等との共重合体、ポリブタジエン、ブタジエンとステレン、アクリロニトリル等との共重合体、ポリイソブレン、ポリブ

30

*化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物などを好適に用いることができる。具体的には、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、2-ペントンニトリル、2、3-ジクロロプロパンなどが挙げられ、特に、ポットライフ/速硬化性の両立という点でチアゾールが好ましいが、これらに限定されるわけではない。貯蔵安定性改良剤の使用量は

(A)成分及び(B)成分に均一に分散する限りにおいて、ほぼ任意に選ぶことができるが、(B)成分のSi-H基含有化合物1molに対し、10⁻⁶~10⁻¹molの範囲で用いることが好ましい。これは、10⁻⁶mol未満では(B)成分の貯蔵安定性が充分に改良されず、10⁻¹molを越えると硬化を阻害するからである。貯蔵安定性改良剤は単独で用いても、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0051】本発明の(D)成分である分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物としては特に制限はなく、低分子化合物から有機重合体に至る各種のものを用いることができ、具体的には式(IIX)

20 R⁷-(OH)_p (IIX)

(式中R⁷はp価の有機基、pは2以上の整数)で表わされる化合物が挙げられる。

【0052】式(IIX)中、R⁷はp価の有機基を表すがR⁷をさらに具体的に示すならば

【0053】

【化29】

タジエン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、ステレンなどとの共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン系重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、ステレンなどとのアクリル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中のビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体、ポリサルファイト系重合体、ε-カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン66、ヘキ

50 サメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロ

31

ン610、 ϵ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 ϵ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち、2成分以上の成分为有する共重合ナイロンなどのポリアミド系重合体、例えばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体などが例示される。さらに、ビスフェノールA、フェノール樹脂に代表される多価フェノール類及び脂肪族多価アルコール類、ポリカプロラクトンの水酸基末端、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)のような結晶性を有する分子量1,000~20,000のオリゴマー類、ポリブロピレングリエーテルのような非晶性の分子量1,000~20,000のオリゴマーラー類も用いることができる。

【0054】(D)成分の使用量は前記(A)+(B)成分100重量部に対して0.1~50重量部の範囲が望ましい。その理由は(D)成分が0.1重量部より少ないと硬化後の表面タック消失の効果が不十分で、また、50重量部より多いと本組成物の硬化後の物性が著しく低下するためである。本発明の硬化性組成物には必要に応じて、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤、可塑剤、シランカップリング剤などを適宜添加してよい。

【0055】前記充填剤の具体例としては、例えばシリカ微粉末、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウム、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0056】

【実施例】次に実施例により、本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

合成例1

特開昭53-134095号に開示された方法に従つて、末端にアリル型オレフィン基を有するポリオキシプロピレンを合成した。

【0057】平均分子量3000であるポリオキシプロピレングリコールと粉末苛性ソーダを60°Cで攪拌し、ブロモクロロメタンを加えて、反応を行い、分子量を増大させた。次に、アリルクロライドを加えて、110°Cで末端をアリルエーテル化した。これをケイ酸アルミニウムにより処理して、精製末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレンを合成した。

【0058】このポリエーテルの平均分子量は7960であり、ヨウ素価から末端の92%がオレフィン基であった。E型粘度計による粘度は130ポイズ(40°C)であった。

合成例2

200mlの4つロフラスコに、3方コック付冷却管を、均圧滴下ロート、温度計、マグネチック・チップ、ガラスストッパーを取り付けたものを用意した。N₂ 密

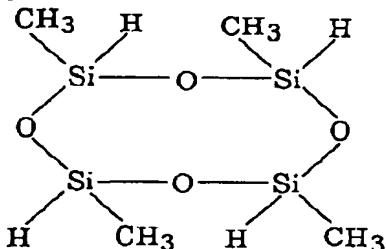
10

32

囲気下で環状ポリハイドロジエンシロキサン

【0059】

【化30】



(信越化学株式会社製、LS8600) 12.03g (50mmol) 及びトルエン20mlをフラスコ内に仕込んだ。1,9-デカジエン2.76g (20mmol)、塩化白金酸触媒溶液(H₂PtCl₆·6H₂Oの1g、1,2-ジメトキシエタン9gに溶かした溶液) 20μlをトルエン30mlに溶解したもの滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを50°Cのオイルバスにつけ、N₂ 密閉気下にて該トルエン溶液をフラスコ内へ

2時間かけて滴下した。滴下終了後50°Cでさらに1時間反応させて時点で、IRスペクトルを測定したところ、1640cm⁻¹の付近のオレフィンの吸収が完全に消失していたのでこの時点で反応を終了した。ベンゾチアゾール(13μl、0.12mmol)を加え、揮発分をエバボレートして除去し9.11gの無色透明の液体を得た。該炭化水素系化合物中のヒドロシリル基は2170cm⁻¹の強い吸収として確認された。また300MHzのNMRでSi-HのピークとSi-CH₃とのプロトンの強度比(実測値0.216)と計算上の強度比を比較することによって該化合物は平均して下記式の構造を有する[n=1(MW=998)が53%、n=2(MW=1377)が47%]混合物であることがわかった。これをもとに単位重量中のSi-H基の数を計算すれば0.769mol/100gであった。

合成例3 (B成分②)

合成例2で得られた化合物100g及びトルエン100mlをフラスコ内に仕込んだ。1-デセン43.1g(0.308mol)、塩化白金酸触媒溶液(H₂PtCl₆·6H₂Oの1gをエタノール1g、1,2-ジメトキシエタン9gに溶かした溶液) 3.1μlトルエン50mlに溶解したものを滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを50°Cのオイルバスにつけ、N₂ 密閉気下にて該トルエン溶液をフラスコ内へ2時間かけて滴下した。滴下終了後50°Cでさらに1時間反応させた時点で、IRスペクトルを測定したところ、1640cm⁻¹の付近のオレフィンの吸収が完全に消失していたのでこの時点で反応を終了した。

【0060】ベンゾチアゾール(13μl、0.12mmol)を加え、揮発分をエバボレートして除去し、143gの無色透明の液体を得た。該炭化水素系化合物中

のヒドロシリル基は 2170 cm^{-1} の強い吸収として確認された。この化合物の単位重量中の Si-H 基の数を計算すれば $0.317 \text{ mol}/100 \text{ g}$ であった。

実施例 1～5

合成例 1 で得た有機重合体 ((A) 成分)、合成例 2 で得た Si-H 基含有化合物 ((B) 成分)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバガイギー社製イルガノックス 1010)、1% 塩化白金触媒溶液 ((C) 成分) ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 1.0 g をエタノール 9.9 g に溶解したもの)、チアゾール及び分子中に少なくとも 2 個の水酸基を有する化合物 ((D) 成分) を*

第1表

実施番号	1	2	3	4	5	比較例1
A成分重量 (g)	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73
B成分 ①・(g)	0.11	0.11	0.11	0.11	—	0.11
②・(g)	—	—	—	—	0.27	—
イルガノックス 1010 (g)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
10%チアゾール ($\mu\ell$)	3.94	3.94	3.94	3.94	3.94	3.94
1% H_2PtCl_6 ($\mu\ell$)	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7
D成分種類	* PTMG	PTMG	** ビスフェノール A	*** MS-OH	PTMG	—
重量 (g)	0.37	1.12	0.18	0.37	0.37	—
表面タックの様子	全くなし	全くなし	全くなし	全くなし	全くなし	ややあり
引張試験結果*						
M ₁₀ (kg/cm ²)	1.07	0.92	1.06	1.03	0.37	1.22
M ₅₀ (")	3.51	3.13	3.53	3.13	1.12	3.43
M ₁₀₀ (")	5.52	6.01	6.50	4.90	1.69	4.99
T _B (")	8.71	9.20	7.70	6.28	7.84	5.81
E _B (%)	164	185	137	123	392	90

※引張試験条件: 23 °C 中

引張速度 200mm/min

チャック間 20mm

* PTMG: 保土谷化学工業(株)製 PTG GRADE 1000

** ビスフェノール A: 三井東圧社製, ビスフェノール A

*** MS-OH: 合成例1で使用した平均分子量 3000 の
ポリオキシプロピレングリコール

比較例 1

PTMG を用いない以外は実施例 1 と同様に行ない、結

果を第1表に併せて示した。

50 【0062】

*それぞれ表1に示す量を計量し、よく混練した後、約2mm厚の型枠の中に流し込み、減圧下脱泡した。脱泡後の組成物を型枠のまま 130°C のオーブン中で 10 分間硬化させシート状の硬化物を作成した。こうして得られたシートの表面タックを指触により調べた。さらに JIS 規格 K7113-2 (1/3) 号ダンベルカッターを用いてダンベルを得、引張試験を行った。結果は第1表にまとめて示した。

【0061】

10 【表1】

35

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、実施例からも明らかなように、硬化後の表面タックが大幅に改善される事がわかる。さらに硬化物の破断伸び・破断強度等も改善され機械的特性を向上させる。これらのことよりシ一

リング材、密封剤、塗料、コーティング剤、注型用ゴム及びプリント基盤用耐熱マスキングテープ等の用途に有用な材料となりうる。

フロントページの続き

(72) 発明者 藤本 和秀

兵庫県神戸市長田区大橋町3丁目2-4-
407号

(72) 発明者 米沢 和弥

兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5-12-11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.